

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 13 941.9

Anmeldetag: 27. März 2003

Anmelder/Inhaber: Wacker-Chemie GmbH, München/DE

Bezeichnung: Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung
von hochviskosen Siliconmassen

IPC: B 29 B, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hoß

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von hochviskosen Siliconmassen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
5 Organopolysiloxanzusammensetzungen in einer Knetkaskade mit
wenigstens zwei in Reihe nebeneinander angeordneten Knetkammern
und in einem oszillierenden Pilgerschrittkneter.

In der EP 570387 A ist ein Verfahren zur kontinuierlichen
10 Herstellung von HTV-Siliconmassen beschrieben, bei dem die
Füllstoffeinarbeitung in das Polysiloxan und die Entgasung in
einem Schritt in einem oszillierenden
Einwellenpilgerschrittkneter erfolgt. Es ist allerdings eine
Trennung der Maschine möglich, so daß im ersten Kneter der
15 Mischvorgang und im zweiten Kneter der Entgasungsvorgang
stattfinden kann. Aufgrund der Phaseninversion, trockenen
Reibung und der Mechanodestruktion hochpolymerer
Polyorganosiloxane ist die Lagerstabilität reduziert. Auch
können mit diesem Maschinenkonzept keine befriedigenden
20 Durchsätze erreicht werden.

Eine Verfahrensweiterentwicklung wird beschrieben in EP 1033389
A. Zur Verbesserung vor allem der Lagerstabilität wird das
Verfahren erweitert um eine Kautschukrückführung, die eine
25 Phaseninversion verhindern und damit die Tendenz zur
Verstrammung und Brüchigkeit der so hergestellten HTV-Massen
mindern soll. Zweistufige Verfahren werden in in EP 1033389 A
nicht erwähnt. Das Verfahren ist durch die Produktrückführung
technisch sehr aufwendig, so daß eine wirtschaftliche Fahrweise
30 nicht möglich ist. Auch der Durchsatz ist bei diesem Verfahren
verbesserungsbedürftig.

EP 1110696 A beschreibt ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von HTV-Siliconmassen. Hierbei wird im 1. Verfahrensteil in einem gleichlaufenden Zweiwellenextruder die Vermischung von Füllstoff und Siliconpolymer und auch
5 Beladungsmitteln zur Hydrophobierung und Weichmacher vorgenommen. Im 2. Verfahrensteil wird die Mischung dann fertig compoundiert und in einem oszillierenden Einwellenpilgerschrittkneter entgast. Das Verfahren von EP 1110696 A soll sich gegenüber EP 570387 A gerade in Richtung
10 Durchsatz und verbesserter Füllstoffverteilung hervorheben. Allerdings beschreibt EP 570387 A, daß Zweiwellenmaschinen hinsichtlich Maschinenverschleiß und Metallabrieb problematisch sind, unerwünschte Graufärbungen der produzierten HTV-Massen können die Folge sein. Dies trifft insbesondere zu für sehr
15 hochgefüllte steife Mischungen.

EP 807509 A beschreibt die kontinuierliche Herstellung von lagerstabilen Organopolysiloxanzusammensetzungen unter Verwendung einer speziellen Knetmaschinenkaskade. Zielrichtung
20 sind Grundmassen für additionsvernetzende Flüssigkautschuke. Eine Entgasung der Masse erfolgt nur über einen Entgasungsbehälter, nicht über eine speziell konzipierte Maschine. Gemäß EP 807509 A ist eine Herstellung von HTV-Massen unter Verwendung einer Knetkaskade auch möglich. Auf Grund
25 nicht vorhandener bzw. ungeeigneter Entgasungsmöglichkeiten sind HTV- Kautschuke, gefertigt nach diesem Verfahren, nicht einsetzbar.

Es bestand also die Aufgabe ein Verfahren zu finden, welches
30 die Nachteile des bisher bekannten Standes der Technik vermeidet.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Organopolysiloxanzusammensetzungen (A) mit einer bei 25°C gemessenen Viskosität von mindestens 500 Pa.s., bei dem Organopolysiloxane (O) und Füllstoffe (F)

- 5 in einer ersten Verfahrensstufe in einer Knetkaskade mit wenigstens zwei in Reihe nebeneinander angeordneten Knetkammern, die jeweils zwei achsparallele, gleich- oder gegensinnig antreibbare Knetwerkzeuge enthalten und die durch quer zu den Achsen der Knetwerkzeuge passierbare Öffnungen
10 miteinander verbunden sind, wobei die erste Knetkammer eine Beschickungsöffnung und die letzte Knetkammer eine Austragsöffnung aufweisen, zu Rohmischungen vermischt und geknetet werden und die Rohmischungen
15 in einer zweiten Verfahrensstufe in einem oszillierenden Pilgerschrittkneter geknetet und entgast werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren sind hohe Durchsätze fahrbar, die verfahrenstechnischen Aufgabenstellungen sind auf 2 Stufen verteilt, jede Stufe ist für sich besser optimierbar.

- 20 Es resultieren gut ausgeheizte Mischungen mit nur geringen Anteilen an restlichen flüchtigen Verbindungen, die Verfärbung der Vulkanisate ist gering, gleiches gilt für die Gefahr der Blasenbildung bei der Extrusion der erfindungsgemäß produzierten Organopolysiloxanzusammensetzungen. Auch trockene
25 schwer kompaktierbare Mischungen sind problemlos herstellbar. Bei Einsatz gleicher Rohstoffe ist die Lagerstabilität verbessert gegenüber den nach EP 570387 A hergestellten Organopolysiloxanzusammensetzungen.

- 30 Im erfindungsgemäßen Verfahren verfügt jede Knetkammer der Knetkaskade über einen separaten Antrieb und somit kann die Steuerung der Intensität des Misch- Kompaktier- und Knetprozesses kammerspezifisch sehr exakt festgelegt werden.

Eine derartig exakte Einflußnahme auf den Misch- Kompaktier- und Knetprozesses ist mit einer Zweiwellenmaschine, so wie in EP 1110696 A beschrieben, nicht möglich. Die Kautschukmasse ist spätestens in der letzten Kammer der Knetkaskade vollkommen
 5 homogen wie ein fertiger Kautschuk, zudem hat sie eine über die Antriebe der einzelnen Knetkammern reproduzierbar zugeführte Knetleistung erfahren.

Die erfindungsgemäß eingesetzte Knetkaskade ist eine
 10 Knetmaschine und erlaubt eine Steuerung der Intensität des Knetprozesses und der Verweilzeit, weil Drehzahl und Drehrichtung der Knetwerkzeuge in den einzelnen Knetkammern unabhängig voneinander beliebig einstellbar sind.

15 Da in der Knetkaskade kein freier Gasraum vorhanden ist, kann auf Schutzgas verzichtet werden.

Der Produktaustrag aus der Knetkaskade stellt kein Problem dar, weil die fertigen Zusammensetzungen durch die Knetwerkzeuge
 20 leicht zur Austragsöffnung befördert werden können. Die letzte Knetkammer weist vorzugsweise Pumpflügel für den Produktaustrag auf.

Die Knetkaskade besteht vorzugsweise aus maximal 10
 25 Knetkammern, vorzugsweise sind maximal 6 Kammern ausreichend. Dabei weist die letzte Kammer vorzugsweise Pumpflügel für den Produktaustrag auf. Die Zudosierung und Einmischung der Einsatzstoffe, nämlich der Füllstoffe (F), Organopolysiloxane (O) und gegebenenfalls Zusätze in die
 30 Organopolysiloxanzusammensetzungen (A) kann in beliebiger Reihenfolge der Einsatzstoffe geschehen; auch kann die Zudosierung z.B. des/der Füllstoffe(s) (F) in eine oder mehrere Kammern(n) der Knetkaskade erfolgen. Vorzugsweise wird alles Organopolysiloxan (O) in die erste Kammer dosiert. Es ist auch
 35 möglich, einen Teil des Organopolysiloxans (O) in eine spätere Kammer zu dosieren, z.B um die Viskosität der Organopolysiloxanzusammensetzung (A) zu erniedrigen. In alle

Kammern können die erforderlichen Füllstoffe (F) dosiert werden, vorzugsweise wird in die letzte Kammer kein Füllstoff (F) dosiert. Dabei ist es möglich die gesamte erforderliche Füllstoffmenge nur in beispielsweise einer/zwei/drei oder vier der ersten Kammern zuzugeben, eine Füllstoffverteilung anteilig über alle ist allerdings auch möglich. Werden Strukturverbesserer (S) eingesetzt, so werden diese vorzugsweise in die ersten Kammern, insbesondere in der ersten Kammer dosiert. Vorzugsweise wird in die letzte Kammer kein Strukturverbesserer (S) dosiert. Vorzugsweise weist die Knetkaskade mindestens drei, insbesondere mindestens fünf Knetkammern auf.

Zwischen einzelnen oder allen Knetkammern können Siebe, Stauscheiben oder Schieber zur Stauung der Organopolysiloxanzusammensetzungen angebracht sein. Diese Elemente können hinsichtlich ihrer Lage und der von Ihnen freigebbaren Durchlaßöffnung verstellbar sein. Dadurch läßt sich die Verweilzeit in den einzelnen Kammern beeinflussen.

Vorzugsweise sind die Knetwerkzeuge Knetschaufeln, Walzen oder Polygonscheiben.

Vorzugsweise sind in der Knetmaschine neben der Beschickungsöffnung der ersten Knetkammer weitere Beschickungsöffnungen vorhanden, die in die einzelnen Knetkammern führen oder zwischen zwei Knetkammern angeordnet sind. Vorzugsweise weist jede Knetkammer eine Beschickungsöffnung auf. Insbesondere sind die Beschickungsöffnungen der ersten 1, 2 oder 3 Knetkammern für die Beschickung mit Feststoff geeignet und die anderen Beschickungsöffnungen für die Zudosierung von Flüssigkeiten vorgesehen.

Vorzugsweise verfügt jede Knetkammer über einen separat regelbaren Antrieb, der jeweils vorzugsweise eine Drehmomentmessung aufweist. Das Drehmoment ist ein Maß für die Viskosität der Mischung in der Kammer.

Vorzugsweise sind die Knetkammern beheizbar oder/oder kühlbar, insbesondere einzeln bei unterschiedlicher Temperatur betreibbar. Beim Kneten entsteht Friktionswärme, die vorzugsweise durch Kühlen teilweise abgeführt wird, um
5 Überhitzung der Zusammensetzung zu vermeiden.

Vorzugsweise sind die Knetwerkzeuge fliegend gelagert. Die lagerseitige Gehäuse-Abschlußwandung ist dann mit Öffnungen für die Antriebswellen der Knetwerkzeuge versehen. Vorzugsweise hat
10 das Gehäuse der Knetkammern eine quer zu den Werkzeugachsen verlaufende Trennstelle, so daß der der Lagerung abgewandte Gehäuseteil in axialer Richtung der Antriebswellen von der Trennstelle und den Knetwerkzeugen wegbewegbar ist. Eine
15 derartig ausgestaltete Knetmaschine ist besonders leicht zu reinigen.

Eine solche Knetmaschine ist in der EP. 807509 A beschrieben.

Die Massetemperaturen in den Knetkammern liegen bei dem
erfindungsgemäßen Verfahren bei höchstens 280°C, vorzugsweise
5 höchstens 240°C.

Nach der letzten Knetkammer wird der Kautschuk bevorzugt über
ein kurzes flexibles Zwischenstück direkt in den
Pilgerschrittkneter gedrückt, also in die zweite Stufe des
10 Verfahrens. Aufgabe dieser Verfahrenseinheit ist intensives
Kneten und eine gleichzeitige möglichst effektive Entgasung der
Organopolysiloxanzusammensetzung. Zudem soll die Temperatur der
Mischung längs des Pilgerschrittkneters reguliert, insbesondere
annähernd konstant gehalten werden. Um diese Forderungen
15 erfüllen zu können kann der Fachmann gerade bei großen
Produktionsmaschinen eine Feinabstimmung folgender Parameter
produktspezifisch vornehmen:

- Wellendrehzahl,
- 20 -Zahl und Querschnitt gegebenenfalls benötigter Stauringe,
hierbei erweisen sich Stauringe, deren Stauwirkung ohne Öffnung
des Kneters von aussen einstellbar ist, als sehr praktisch,
- Temperierung der einzelnen Schüsse und der Welle,
- Bestückung der Welle (Form und Zahl der Knetelemente,
Förderelemente, Rückförderelemente),
- Bestückung der Zylinderschüsse mit Knetbolzen gegebenenfalls
mit Knetrhomboedern,
- Zahl der erforderlichen Vakuumdome.

30 Neben diesen maschinentechnischen Einstellungen ist eine
Optimierung der erforderlichen Höhe des angelegten Vakuums
nötig, gegebenenfalls auch die Höhe eines evtl. erforderlichen
Schleppgasvolumenstroms. Die Massetemperaturen liegen ebenfalls
bei vorzugsweise maximal 280°C insbesondere maximal 240°C.

35

Im Pilgerschrittkneter können, falls erforderlich, weitere
Zusätze (Z) zugespeist werden, insbesondere Strukturverbesserer
(S).

Die Organopolysiloxanzusammensetzung durchläuft bei der Herstellung beide Verfahrensschritte ohne Produktzwischenlagerung.

5

Die weitere Aufarbeitung der dann gut gekneteten und entgasten Organopolysiloxanzusammensetzung ist unproblematisch und nicht Gegenstand der Erfindung.

- 10 Der Füllstoffgehalt der Organopolysiloxanzusammensetzungen (A) liegt bei 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise bei 10 bis 50 Gew.-%. Besonders bevorzugt werden Organopolysiloxanzusammensetzungen (A) mit einem Füllstoffgehalt von 20 bis 40 Gew.-% hergestellt.

- 15 Als Füllstoffe (F) kommen sämtliche üblicherweise in Siliconmassen eingesetzte Füllstoffe in Frage, wobei auch Mischungen von verschiedenen Füllstoffen eingesetzt werden können. Geeignete Füllstoffe (F) sind beispielsweise Kieselsäuren, Ruße, Metalloxide, -carbonate, -sulfate, -
20 nitride, Diatomeenerde, Tone, Kreiden, Glimmer, Metallpulver, Aktivkohle, Pulver organischer Kunststoffe etc. Wichtig ist, daß die Viskosität der füllstoffhaltigen Organopolysiloxanzusammensetzungen (A) aufgrund des Füllstoffgehaltes deutlich höher ist als die Viskosität des Organopolysiloxans (O), welches auf kontinuierliche Weise in diese füllstoffhaltige Siliconmasse eingemischt werden soll. Bevorzugt sind verstärkende Füllstoffe (F), also Füllstoffe mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von mindestens 50 m²/g, vorzugsweise 50-500 m²/g, wie pyrogen erzeugte Kieselsäure, unter Erhalt der Struktur entwässerte Kieselsäurehydrogele, also sog. Aerogele, andere Arten von gefälltem Siliciumdioxid sowie Ruße. Die besonders bevorzugten pyrogen erzeugten Kieselsäuren, gefällten Kieselsäuren und Ruße können gegebenenfalls einer Oberflächenbehandlung unterworfen worden
30 sein, um z.B. deren Dispergierbarkeit zu verbessern. vorhydrophobierte oxidische verstärkende Füllstoffe (F) mit einem durch die Hydrophobierung erhaltenen Kohlenstoffgehalt von mindestens 0,5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Enthalten sein können insbesondere auch die in reiner Form bei Raumtemperatur festen Siliconharze vom Typ der $M_wD_xT_yQ_z$ -Siliconharze.

5 Bei den der Organopolysiloxanzusammensetzung (A) zugrunde liegenden Organopolysiloxane (O) kann es sich um eines oder um eine Mischung unterschiedlicher Organopolysiloxane (O) handeln. Im Grunde können sämtliche, dem Fachmann bei der Herstellung von HTV-, LSR-, RTV-1 und RTV-2-Massen wohl bekannten,
10 hinlänglich beschriebenen Organopolysiloxane (O) eingesetzt werden. Hierzu zählen lineare, verzweigte, cyclische oder harzartige Organopolysiloxane, die gegebenenfalls, meist zum Zwecke der Vernetzbarkeit funktionelle Gruppen enthalten können. Vorzugsweise werden lineare Organopolysiloxane (O)
15 eingesetzt, wie Polydimethylsiloxane mit einem Polymerisationsgrad von 50 bis 9.000. Bevorzugte Organoreste der Organopolysiloxane (O) sind Methyl, Phenyl, Vinyl und Trifluorpropyl, besonders bevorzugt ist der Methyl-Rest. Die in den Polyorganosiloxanen bevorzugt befindlichen funktionellen
20 Gruppen sind -SiOH, -SiOR, Si-Vinyl und -SiH, besonders bevorzugt ist die Vinyl-Gruppe. Besonders bevorzugte Organopolysiloxane (O) sind die üblicherweise zur Herstellung von hitzehärtenden HTV-Siliconmassen eingesetzten Organopolysiloxane (O) mit einem Brabenderwert von 200 bis 900 daNm bei 25°C gemessen, insbesondere von 400 bis 700 daNm. Die Zusammensetzung der Organopolysiloxane (O) entspricht vorzugsweise der durchschnittlichen allgemeinen Formel (1)



30

in der die Reste

R¹ gleiche oder verschiedene einwertige Si-gebundene Reste darstellen, ausgewählt aus -H -OH, -OR, wobei R einen C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffrest bezeichnet, sowie gegebenenfalls
35 halogen- oder cyanosubstituierte, gegebenenfalls über eine zweiwertige organische Gruppe an Silicium gebundene C₁-C₁₀-

Kohlenwasserstoffreste, die mindestens eine aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff Mehrfachbindung enthalten,

R² gleiche oder verschiedene einwertige Si-gebundene, gegebenenfalls halogen- oder cyanosubstituierte C₁-C₁₀-

5 Kohlenwasserstoffreste sind, die keine aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff Mehrfachbindungen enthalten,

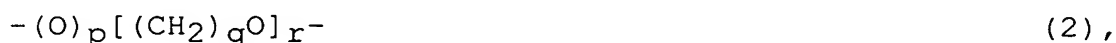
a eine nicht negative Zahl von 0 bis 1 ist, und

b eine nicht negative Zahl von 1 bis 2.1 ist.

10 **R¹** ist vorzugsweise eine Alkenylgruppe, die einer Reaktion mit einem SiH-funktionellen Vernetzungsmittel oder mit einem Peroxid zugänglich ist. Üblicherweise werden Alkenylgruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Vinyl, Allyl, Methallyl, 1-Propenyl, 5-Hexenyl, Ethinyl, Butadienyl, Hexadienyl,
15 Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexenyl, vorzugsweise Vinyl und Allyl, verwendet.

Organische zweiwertige Gruppen, über die die Alkenylgruppen an Silicium der Polymerkette gebunden sein können, bestehen

20 beispielsweise aus Oxyalkyleneinheiten, wie solche der allgemeinen Formel (2)



25 in der

p die Werte 0 oder 1, insbesondere 0,

q Werte von 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 und

r Werte von 1 bis 20, insbesondere von 1 bis 5 bedeuten.

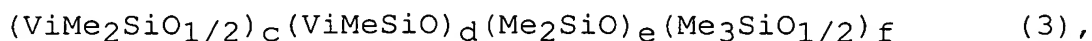
Die Oxyalkyleneinheiten der allgemeinen Formel (2) sind links
30 an ein Siliciumatom gebunden.

Die Reste **R¹** können in jeder Position der Polymerkette, insbesondere an den endständigen Siliciumatomen, gebunden sein.

35 **R²** weist vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Insbesondere bevorzugt sind Methyl und Phenyl.

Die Struktur der Polyorganosiloxane der allgemeinen Formel (1) kann linear, cyclisch oder auch verzweigt sein. Der Gehalt an zu verzweigten Polyorganosiloxanen führenden tri- und/oder tetrafunktionellen Einheiten, ist typischerweise sehr gering, nämlich vorzugsweise höchstens 20 Mol-%, insbesondere höchstens 0,1 Mol-%.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung Vinylgruppen enthaltender Polydimethylsiloxane, deren Moleküle der allgemeinen Formel (3)



entsprechen, wobei **Vi** Vinylrest und **Me** Methylrest bedeuten, die nichtnegativen ganzen Zahlen **c**, **d**, **e** und **f** folgende Relationen erfüllen: $c+d \geq 1$, $c+f = 2$, $1000 < (d+e) < 9000$, vorzugsweise $3000 < (d+e) < 7000$, und $0 < (d+1)/(d+e) < 1$, vorzugsweise $0 < (d+1)/(d+e) < 0.1$.

Die Organopolysiloxanzusammensetzungen (A) können Zusätze (Z) enthalten, die der Einstellung spezieller Eigenschaften dienen, insbesondere Verarbeitungshilfsmittel, wie Strukturverbesserer (S); Dispergierhilfsmittel; Hydrophobiermittel, beispielsweise Silazane, silanolhaltige Oligosiloxane; Destrukturierungsagenzien, Weichwalzmittel sowie Farb- und Pigmentzusätze, Inhibitoren, Beschleuniger, Katalysatoren, beispielsweise Pt-haltige Hydrosilylierungskatalysatoren; Vernetzer, beispielsweise SiH-haltige Siloxane, Peroxide; Haftvermittler, Hitzestabilisatoren, Antioxidantien etc. Besonders bevorzugte Zusätze sind die der Einarbeitung hydrophiler Füllstoffe (F), wie hydrophiler pyrogener oder gefällter Kieselsäure, dienenden Hydrophobiermittel, wie silanolhaltige Oligosiloxane und Organodisilazane, sowie trimethylsilyl-endständige Oligodimethylsiloxane.

Als Strukturverbesserer (S) sind bevorzugt Organopolysiloxane mit einer bei 25°C gemessenen Viskosität von 10 bis 200 mPa.s, insbesondere 20 bis 150 mPa.s. Bevorzugt sind silanolhaltige Oligosiloxane, trimethylsilyl-endblockierte Dimethyl(oligo- oder poly)siloxane. Vorzugsweise werden die Reste der Organopolysiloxane als Strukturverbesserer (S) ausgewählt aus Methyl-, Phenyl-, Vinyl- und Hydroxylgruppen.

Bei den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten

Organopolysiloxanzusammensetzungen (A) handelt es sich um höherviskose Siliconmassen mit einer bei 25°C gemessenen

Viskosität von mindestens 500 Pa.s. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung höherviskoser Organopolysiloxanzusammensetzungen (A) mit einer bei 25°C

gemessenen Brabenderplastizität von 100 bis 1.000 daN.m, sowie höchstviskose Organopolysiloxanzusammensetzungen (A) mit einer nach Mooney bestimmten Viskosität von 10 bis 200 Mooney-Einheiten (Mooney-Endwert, ML(1+4), 23°C, DIN 53523).

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung hochgefüllter, hochviskoser

Organopolysiloxanzusammensetzungen (A), wie der hitzehärtbaren HTV-Massen, hochviskosen Siliconpasten und hochgefüllten Siliconmasterbatchen. Bei den hitzehärtbaren HTV-Massen kann es

sich auch um Basismischungen handeln, die der Herstellung von vernetzungsfähigen HTV-Fertigmassen dienen. Die hergestellten HTV-Massen können z.B. von der Art der peroxidisch-

vernetzenden, durch Pt-katalysierte Additionsreaktion vernetzenden oder durch Kondensationsreaktion oder

energiereiche Strahlung vernetzenden HTV-Massen sein.

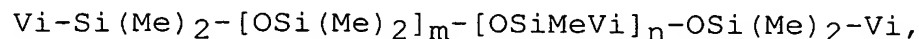
Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf.

In den folgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen und alle Drücke 0,10 MPa (abs.). Alle Viskositäten wurden bei 20°C bestimmt.

Allen das erfindungsgemäße Verfahren demonstrierenden
Beispielen sowie Vergleichsbeispielen wurde eine
Silikonkautschukmasse folgender Zusammensetzung zugrunde
5 gelegt:

HTV-Festpolymer:

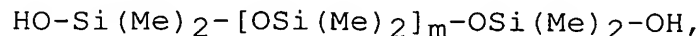
100 Gew.-Teile eines HTV-Festpolymeres, welches bei einer
Temperatur von 25°C und einer Scherrate von 0.81 1/sec eine
10 Viskosität von ca. 20.000 Pa.s aufweist und gemäß des ¹H-NMR-
Spektrums folgende zahlenmittlere Zusammensetzung besitzt:



15 wobei Me den Methylrest und Vi den Vinylrest bezeichnen, n+m
ca. 6.000 ist und m/n ca. 3.000 beträgt.

Strukturverbesserer:

16,7 Gew.-Teile eines Strukturverbesserers, welcher gemäß des
20 ²⁹Si-NMR-Spektrums folgende zahlenmittlere Zusammensetzung
besitzt:



wobei m ca. 14 ist und die bei einer Temperatur von 25°C
gemessene Viskosität 41 mm²/s beträgt.

Kieselsäure:

50 Gew.-Tl. einer unter der Bezeichnung Wacker HDK[®] T30
30 erhältliche pyrogen erzeugte Kieselsäure mit einer nach BET
gemessenen spezifischen Oberfläche von 300 m²/g.

Beispiel 1: erfindungsgemäßes Verfahren

Das Verfahren wird anhand Fig. 1 beschrieben:

35 Für die 1. Stufe wurde eine Conterna[®] Knetkaskade (1) von IKA
Maschinenbau Janke & Kunkel GmbH & Co.KG, Staufen eingesetzt.
Die Knetkaskade (1) wies 6 Kammern zu je 10 l Volumen auf. Der
Gesamtdurchsatz betrug 200kg/h.

In die Kammer 1 wurde das Polymer (5) eindosiert (120kg/h),
zudem der Strukturverbesserer (6) (20kg/h), in die Kammer 2 der
Füllstoff (7) (60kg/h). Der Gesamtdurchsatz betrug folglich ca.
5 200kg/h. Die Drehzahlen in den Kammern 1-4 lagen bei 35 UpM. An
Hand der Leistungsaufnahme der Einzelantriebe der Kammern
konnte registriert werden, dass in der 2. und 3. Knetkammer
wohl eine brockige Konsistenz der Masse vorlag. In der 4.
Knetkammer war die Leistungsaufnahme ruhiger und höher, hier
10 lag eine homogene zusammenhängende Masse vor. Kammern 1 - 4
wurden mit 35 Upm betrieben. In den Kammern 5 und 6 wurden mit
40 UpM nachgeknetet und gleichzeitig erfolgte aus Kammer 6 der
Produktaustrag. Die 6 Kammern wurden nicht gekühlt und nicht
geheizt, die Temperaturen zogen von ca. 45°C in der 1. Kammer
15 auf ca. 150°C in der 6. Kammer an.

Ohne Zwischenlagerung wurde die Rohmischung dem Knetter (2) der
Firma "Buss Compounding Systems AG" vom Typ LR 100/19D
zugeführt. Da beide Anlagenteile in ihrer Dimensionierung nicht
20 aufeinander abgestimmt waren, mussten der Produktstrom im
Verhältnis 120:80 geteilt werden. Hierzu wurde eine
Breitschlitzdüse benutzt, die den Produktstrom über einen
eingeschweißten Steg in den gewünschten Massenstrom teilte.
80kg/h wurden ausgeschleust (**nicht erfindungsgemäße Probe 1**).
Die restlichen 120kg/h Kautschuk wurden in den Knetter (2)
dosiert und der 2. erfindungsgemäße Verfahrensschritt wurde
verifiziert.

Für die 2. Stufe wurde ein Knetter (2) der Firma "Buss
30 Compounding Systems AG" vom Typ LR 100/19D eingesetzt. Der
Knetter (2) gliederte sich in 5 Zonen(Schüsse) mit folgendem
Aufbau: 1. Zone 3D, 2. - 5.Zone jeweils 4D. Alle Zonen waren
über Stauringe voneinander getrennt. Mit Hilfe einer Vakuum-
Wasserringpumpe (4) wurden die Zonen 2 -5 mit einem Vakuum in
35 Höhe von 100mbar(abs.) beaufschlagt. Die Temperierung der
einzelnen Schüsse und der Welle des Kneters (2) wurden so
gewählt, daß sich beginnend ab dem 2. Schuss bei einer
Wellendrehzahl von 150 UpM eine Produkttemperatur längs des

Knetter (2) von ca. 180 -200°C einstellte. Die über die Knetkaskade (1) produzierte Rohmischung wurde in die Zone 1 des Knetter (2) mit einer Produkttemperatur von ca. 150°C dosiert. In den Zonen 2 - 5 wurde sie intensiv geknetet und dabei
 5 flüchtige Bestandteile der Kautschukmasse optimal entfernt. In den 2.-5. Schuß können Zusatzstoffe (2) eingebracht werden. Über eine gekühlte Austragsschnecke (3) wurde der Kautschuk (8) ausgetragen und wurde als **erfindungsgemäße Probe 2** untersucht.

10 **Beispiel 2: nicht erfindungsgemäßes Verfahren (gemäß EP 1033389 A1, Beispiel 1)**

Für die Versuche wurde ein Knetter (2) (nach Fig. 1) der Firma „Buss Compounding Systems AG“ vom Typ LR 100/19D eingesetzt. In den ersten Schuß des Kneters (2) wurden 30 kg/h Polymer und
 15 5 kg/h Strukturverbesserer dosiert. Im 2. Schuß wurden 15 kg/h hochdisperse Kieselsäure (HDK) dem Knetter (2) zugeführt. Der 3. bis 5. Schuß dienten als Knet- und Entgasungszone. Angelegt wurde ein Vakuum, erzeugt mit Hilfe einer Wasserringpumpe (4). Die Temperatur der Siliconkautschukmasse bei einer
 20 Wellendrehzahl von 180 U/min wurde durch Temperierung der Welle und der einzelnen Schüsse des Zylinders so gestaltet, daß an den Temperaturmeßstellen des Kneters (2) ca. 150°C/200°C/180°C gemessen wurden. Der Produktaustrag aus dem Knetter erfolgte über eine nachgeschaltete kurze Austragsschnecke (3). Der
 Produktstrom nach der Austragsschnecke wurde über eine mit einem Steg versehene Breitschlitzdüse geteilt, wobei 50 kg/h als nicht gestrainerte Siliconkautschukmasse ausgeschleust wurden (**nicht erfindungsgemäße Probe 3**) und die übrigen 16 kg/h
 30 retour über ein Förderband in den 1. Schuß des Kneters geführt wurden.

Beispiel 3: nicht erfindungsgemäßes Verfahren (gemäß EP 1033389 A1, Beispiel 3)

Der Knetter (2) wurde mit den Beispiel 2 rezepturkonformen
 35 Mengen an Einsatzstoffen (HTV-Festpolymer, Strukturverbesserer, Kieselsäure) beschickt, so daß ein Durchsatz von 50 kg/h resultierte. Die Einstellung eines dem Beispiel 2 vergleichbaren Temperaturprofiles erfolgte über eine

entsprechende Mantel- und Wellentemperierung. Der Produktaustrag (**nicht erfindungsgemäße Probe 4**) aus dem Knetter erfolgte über eine nachgeschaltete kurze Austragsschnecke (3).

5 **Prüfung der hergestellten Siliconkautschukmassen**

Die Proben 1 - 4 wurden hinsichtlich ihrer Lagerstabilität über einen Zeitraum von 3 Monaten beurteilt, also Messungen der Mooney-Viskosität in definierten Zeitintervallen, Beurteilung des Verhaltens auf dem Walzwerk. In der Tabelle ist nur die qualitative Probenbeurteilung nach 3 Monaten aufgeführt.

Am nicht vulkanisierten Kautschuk wurde ferner die Flüchtigkeit bei 200°C gemessen. Bedingungen: 1g Kautschuk/4h/200°C , Angabe in % flüchtige Bestandteile.

Der Kautschuk wurde

a)-mit 0,7% Dicumylperoxid(Vernetzer 1) 15 Minuten bei 165°C oder

b)-mit 1,5% Di(2,4-)Dichlorobenzoyl)peroxide(50%ig)(Vernetzer 2) 10 Minuten bei 135°C

in einer beheizten Presse zwischen Platten vulkanisiert. Die Vulkanisate wurden anschließend im Umluftschrank 4h bei 200°C getempert, danach das Aussehen dieser Vulkanisate beurteilt, also den Grad der Verfärbung.

1= nicht verfärbt, 4= stark verfärbt

Probe Lagerstabilität Flüchtigkeit Verfärbung der Vulkanisate

Vernetzer 2 Vernetzer 1

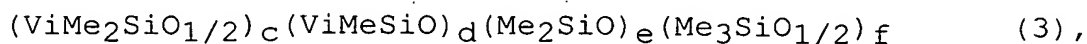
30	1*	mittel	1,9%	3	4
	2	gut	0,5%	1	1 - 2
	3*	gut	1,4%	1 - 2	2 - 3
	4*	schlecht	1,3%	1 - 2	2 - 3

35 * nicht erfindungsgemäß

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von
Organopolysiloxanzusammensetzungen (A) mit einer bei 25°C
gemessenen Viskosität von mindestens 500 Pa.s., bei dem
Organopolysiloxane (O) und Füllstoffe (F)
in einer ersten Verfahrensstufe in einer Knetkaskade mit
wenigstens zwei in Reihe nebeneinander angeordneten
Knetkammern, die jeweils zwei achsparallele, gleich- oder
gegenseitig antreibbare Knetwerkzeuge enthalten und die
durch quer zu den Achsen der Knetwerkzeuge passierbare
Öffnungen miteinander verbunden sind, wobei die erste
Knetkammer eine Beschickungsöffnung und die letzte
Knetkammer eine Austragsöffnung aufweisen, zu Rohmischungen
vermischt und geknetet werden und die Rohmischungen
in einer zweiten Verfahrensstufe in einem oszillierenden
Pilgerschrittkneter geknetet und entgast werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Knetkaskade aus 3
bis 10 Knetkammern besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Knetwerkzeuge
der Knetkaskade ausgewählt werden aus Knetschaufeln, Walzen
und Polygonscheiben.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, bei dem die Temperatur der
Mischung längs des Pilgerschrittkneters durch Stauringe,
deren Stauwirkung ohne Öffnen des Kneters von aussen
einstellbar ist, reguliert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, bei dem der
Füllstoffgehalt der Organopolysiloxanzusammensetzungen (A)
bei 5 bis 80 Gew.-% liegt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, bei dem als Füllstoffe (F)
Kieselsäuren mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von
mindestens 50 m²/g eingesetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, bei dem als Organopolysiloxane (O) Polydimethylsiloxane eingesetzt werden, deren Moleküle der allgemeinen Formel (3)



entsprechen, wobei **Vi** Vinylrest und **Me** Methylrest bedeuten, die nichtnegativen ganzen Zahlen **c**, **d**, **e** und **f** folgende Relationen erfüllen: $c+d \geq 1$, $c+f = 2$, $1000 < (d+e) < 9000$, vorzugsweise $3000 < (d+e) < 7000$, und $0 < (d+1)/(d+e) < 1$, vorzugsweise $0 < (d+1)/(d+e) < 0.1$.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, bei dem als Strukturverbesserer (S) Organopolysiloxane mit einer bei 25°C gemessenen Viskosität von 10 bis 200 mPa.s zugesetzt werden.

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von hochviskosen Siliconmassen

Zusammenfassung

5

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Organopolysiloxanzusammensetzungen (A) mit einer bei 25°C gemessenen Viskosität von mindestens 500 Pa.s., bei dem

10 Organopolysiloxane (O) und Füllstoffe (F)

in einer ersten Verfahrensstufe in einer Knetkaskade mit wenigstens zwei in Reihe nebeneinander angeordneten Knetkammern, die jeweils zwei achsparallele, gleich- oder gegensinnig antreibbare Knetwerkzeuge enthalten und die durch
15 quer zu den Achsen der Knetwerkzeuge passierbare Öffnungen miteinander verbunden sind, wobei die erste Knetkammer eine Beschickungsöffnung und die letzte Knetkammer eine Austragsöffnung aufweisen, zu Rohmischungen vermischt und geknetet werden und die Rohmischungen

20 in einer zweiten Verfahrensstufe in einem oszillierenden Pilgerschrittkneter geknetet und entgast werden.

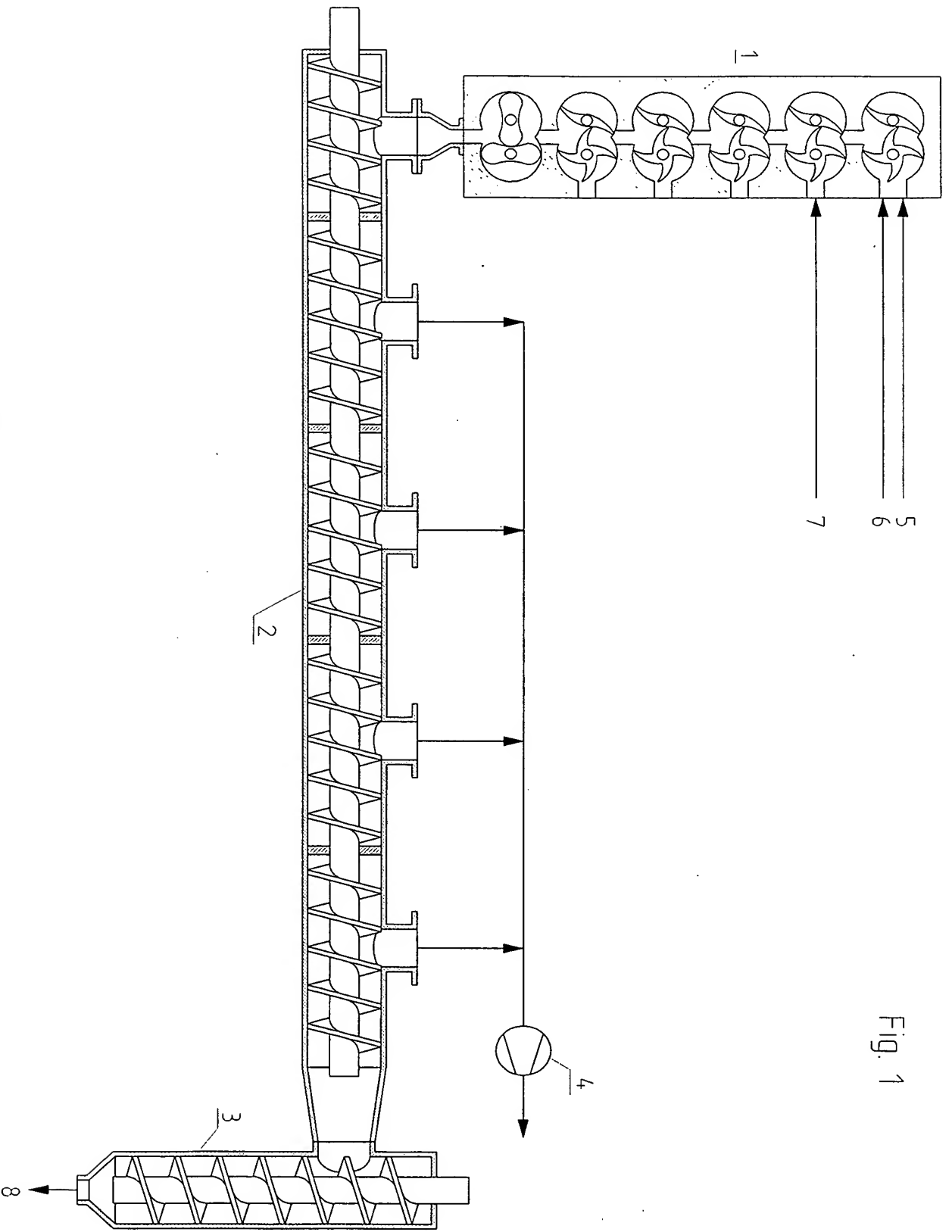


Fig. 1